

고온-고압 수증기에서 형성된 지르코늄 합금의 산화막 관찰 Observation of Formed Oxide Layer of Zirconium Alloy at the High Temperature under the High Steam Pressure

양성우^{1*}, 박광현¹

(1) 경희대학교, 원자력공학과, 청정제염연구실

초 록 : 지르코늄 합금 피복관을 고온-고압 수증기 분위기에서 산화시켰으며 이에 따른 결과를 도출하였다. 수증기 압력이 증가함에 따라서 산화량은 증가하였고, 산화막 두께 또한 두꺼워졌다. 산화된 시편의 산화막을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 대기압하에서 산화된 시편은 균일한 산화막을 갖는 반면 고압 수증기하에서 산화된 시편은 많은 균열이 관찰되었다.

한 뒤 산화 실험을 수행하였다. 산화 실험 후 산화막의 관찰을 위해 두 가지 방법을 사용하였다. 첫째는 시편을 molding한 후 grinding, polishing, etching과정을 거쳐 관찰하는 방법으로 산화막 두께 관찰 및 금속면 관찰에 유리하였지만, 산화막의 미세구조 관찰에는 어려움이 있었다. 이를 보정하기 위해서 액체질소에 시편을 담근 후 층격을 주어 깨진 단면의 산화막을 관찰하였다. 이 경우 산화막 구조의 확인이 용이하였다.

1. 서 론

지르코늄 합금은 낮은 중성자 단면적 및 좋은 기계적 특성을 가지고 있어 원자력 발전 산업에서 핵연료 피복관으로 널리 쓰여져 왔다. 핵연료 피복관은 방사성 물질의 1차 차폐체로서 그 건전성은 정상 운전 시 또는 사고 시에도 유지되어야 한다. 이에 따라서 많은 연구자들에 의해 사고 시 지르코늄 합금 피복관의 산화거동에 관한 연구가 수행되어졌고, 이에 따라서 미국 원자력 규제 위원회(NRC : Nuclear Regulatory Commission)는 형성된 산화막이 본래의 피복관 두께의 17%를 넘지 않아야 한다는 규제기준을 제시하였다.

현재 사고 시 산화막 두께는 Baker-Just(B-J)실험식에 의해서 계산되어 진다[1]. 그 이유는 많은 연구 중 B-J실험식이 가장 보수적인 평가를 받기 때문인데 몇몇 연구자들에 의해 이것에 대한 논란이 일어났다.

K. Park[2], Pawel[3], Cox[4], Bramwell[5] 등은 고압 수증기에 의한 산화 가속화 현상을 정성-정량적으로 분석하였다. 이들 연구에서는 지르코늄 산화막의 단사정 영역에서 고압 수증기에 의한 산화 가속효과를 정성-정량적으로 확인하였다. 그러나 이들의 연구에서는 산화막에 대한 자세한 관찰로 인한 원인 분석이 미흡하다.

따라서, 본 연구에서는 지르코늄 단사정 산화막 영역(~1000°C)에서의 고압 수증기하에서 형성된 산화막의 관찰을 통하여 대기압 하에서 형성된 산화막과 비교 분석 및 고압 수증기 효과의 원인 분석에 도움을 줄 수 있을 것이라 생각된다.

2. 본 론

2.1 실험 시편 및 산화막 관찰 방법

본 연구에서는 현재 원자력 발전소에서 사용되고 있는 Low-Sn Zircaloy-4를 사용하였다. 표 1에 그 조성을 나타내었다.

표 1. Low-Sn Zircaloy-4의 조성

Specimen	Sn (wt%)	Fe (wt%)	Cr (wt%)	Zr (wt%)
Low-Sn Zry4	1.35	0.2	0.1	base

시편은 육안으로 이상이 없는 부분을 약 5mm로 절단한 후, 물리적 연마와 화학적 연마를 통하여 표면을 균일하게

2.2 실험 장치 및 산화 실험 방법

그림 1은 산화실험에 사용된 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 이 장치의 특징은 두 개의 히터로 구성되어 있는데 외부히터는 물을 끓여 수증기 압력을 높이는 역할을 하고, 내부히터는 시편의 온도를 제어하는 역할을 한다. 온도는 700~900°C, 수증기 압력은 ~10MPa에서 수행되었고, 시간은 온도에 따라 적절히 조절되었다. 산화된 시편은 무게증가량을 통하여 지르코늄 합금으로의 산소 유입량을 결정하였고, 광학현미경을 통하여 산화막 두께를 구하였다.

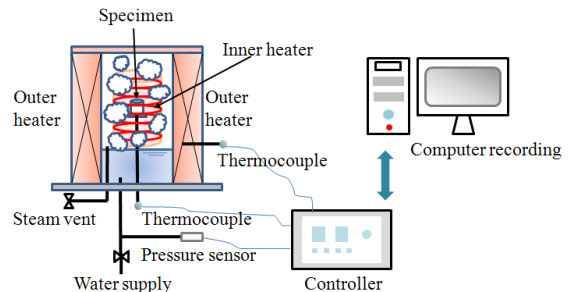


그림 1. 지르코늄 합금 산화 실험 장치

2.3 산화 실험 결과

그림 2는 각 온도별 수증기 압력에 따른 산화막 두께를 나타낸 것이다. 수증기 압력효과가 확인이 되었다. 이에 따라 사고 시 규제기준의 산화막 두께를 계산하는 B-J실험식에 수증기 압력효과의 변수가 추가되어야 한다고 생각된다.

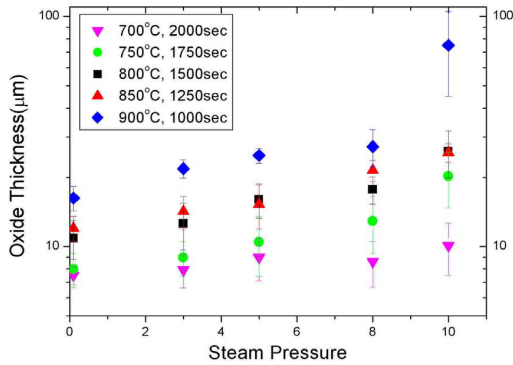


그림 2. 각 온도별 수증기 압력에 따른 산화막 두께

2.4 산화막 관찰

그림 3은 900°C에서 산화된 시편의 수증기 압력에 따른 산화막 성장을 광학 현미경으로 촬영한 것이다. 수증기 압력이 증가할 수록 산화막 두께는 더욱 두꺼워졌고, 특히 10MPa의 조건에서는 수직방향 균열로 인한 산화막의 성장이 관찰되었다.

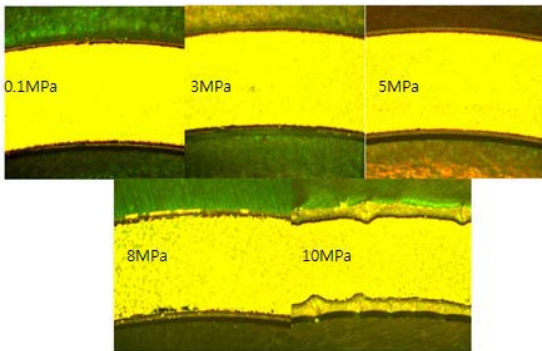


그림 3. 900°C에서 수증기 압력에 따른 산화막 성장

그림 4는 800°C, 850°C, 900°C에서 대기압하에서 산화된 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 800°C에서는 산화막이 약간의 columnar조직을 띄기도 하지만 대체적으로 불분명하고, 850°C부터는 columnar조직이 확실히 형성되었다. 900°C에서는 산화막의 약 2/3가 columnar조직인 구조를 가졌다.

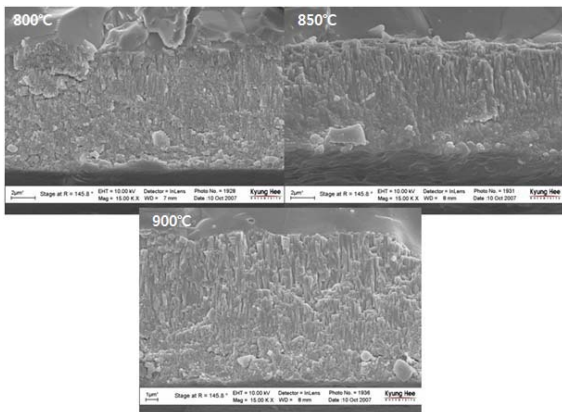


그림 4. 800°C, 850°C, 900°C 대기압 수증기(0.1MPa)에서 형성된 산화막의 관찰

그림 5는 850°C에서 0.1MPa, 10MPa의 수증기 압력으로 산화된 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 800°C에서는 산화막 조직이 불분명하게 나타났다. 10MPa에서 형성된 산화막은 많은 균열이 관찰됨으로써 고압수증기에 의해 산화막의 건전성이 저하되었다고 추측이 가능하다.

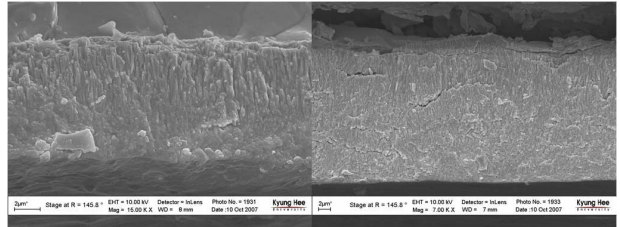


그림 5. 850°C에서 수증기 압력에 따른 산화막 비교 사진 (좌:0.1MPa, 우:10MPa)

그림 6은 900°C에서 8MPa, 10MPa의 수증기 압력에 의한 산화막을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 8MPa에서 형성된 산화막은 평행방향의 산화막만이 존재하는 것과 달리 10MPa에서 형성된 산화막은 평행방향 균열 및 수직방향의 큰 균열이 존재한다. 이 균열을 통해 산소 유입이 급격하게 이루어졌음은 산화막의 조직이 휘어져 생성된 것을 보아도 알 수 있다.

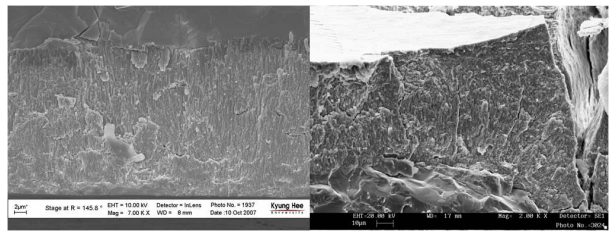


그림 6. 900°C에서 수증기 압력에 따른 산화막 비교사진 (좌:8MPa, 우:10MPa)

3. 결 론

지르코늄 합금의 산화 실험을 700~900°C의 온도영역과 ~10MPa의 수증기 압력조건에서 수행하였고, 형성된 산화막을 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. 수증기 압력이 증가함에 따라 산화막 두께 또한 증가하였으며, 대기압하에서 형성된 균일한 산화막과 달리 고압수증기하에서 형성된 산화막은 많은 미세균열이 관찰되었다. 이는 수증기 압력이 산화막 건전성에 영향을 미쳤다는 것을 의미한다. 900°C, 10MPa에서 형성된 산화막은 수직방향의 큰 균열이 관찰되었고, 산소유입의 가속화가 눈에 띄게 증가하였다.

감 사 의 글

본 연구는 산업자원부의 전력산업연구개발사업의 일로 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] L. F. Baker and L. C. Just, "Study of Metal-Water Reactions at High Temperature ~, Experimental and Theoretical Studies of Zirconium-Water Reaction", ANL-6548 (1962)
- [2] K. Park et al., "Pressure Effects on High Temperature

Steam Oxidation of Zircaloy-4", METALS AND MATERIALS International, 7 (2001) 367

[3] R. E. Pawel, J. V. Cathcart, and J. J. Campbell, "The Oxidation of Zircaloy-4 at 900 and 1100°C in High Pressure Steam", Journal of Nuclear Materials, 82 (1979) 129

[4] B. Cox, "Accelerated Oxidation of Zircaloy-2 in Supercritical Steam", AECL-4448 (1973)

[5] I. L. Bramwell, T. J. Haste, D. Worswick, and P. D. PARsons, "An Experimental Investigation into the Oxidation of Zircaloy-4 at Elevated Pressures in the 750 to 1000°C Temperature Range", ASTM STP 1245 (1994) 450